

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001619

International filing date: 03 February 2005 (03.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-220912  
Filing date: 28 July 2004 (28.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

01. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 7月28日

出願番号  
Application Number: 特願2004-220912

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

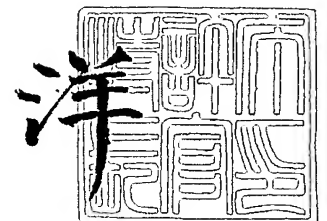
JP 2004-220912

出願人  
Applicant(s): 太陽化学株式会社

2005年 4月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 TK-16-007  
【提出日】 平成16年 7月28日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01B 3/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 北畑 幸一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 柳 正明  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 南部 宏暢  
【発明者】  
    【住所又は居所】 三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号 太陽化学株式会社内  
    【氏名】 山崎 義樹  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000204181  
    【氏名又は名称】 太陽化学株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100095832  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 細田 芳徳  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 050739  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9200385

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

少なくとも  $0.8 \text{ nm}$  の平均細孔径を有し、 $2.0 \text{ nm}$  より大きい  $d$  値に相当する回折角度に 1 本以上のピークを有する X 線回折パターンを示し、 $50 \text{ nm} \sim 50 \mu\text{m}$  の平均粒子径を有し、 $0.1 \sim 3.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の細孔容積を有し、 $600 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比表面積を有する多孔質シリカを含有する絶縁基体用又は被覆材用の組成物。

## 【請求項 2】

多孔質シリカがヘキサゴナル型の X 線回折パターンを示し、 $2.0 \text{ nm}$  より大きい  $d$  値に相当する回折角度に 1 本以上のピークを有し、該ピークの中で最強のピークの  $50\%$  より大きい相対強度で  $1.0 \text{ nm}$  より小さい  $d$  値に相当する回折角度にピークが存在しない X 線回折パターンを有している、請求項 1 記載の組成物。

## 【請求項 3】

平均重合度が 3 以上であるポリグリセリンと脂肪酸とのエステル化により得られるポリグリセリン脂肪酸エステルをさらに含有する請求項 1 または 2 記載の組成物。

## 【請求項 4】

平均重合度が 3 以上であるポリグリセリンと脂肪酸とのエステル化により得られるポリグリセリン脂肪酸エステル及びレシチンをさらに含有する請求項 1 または 2 記載の組成物。

## 【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 いずれか記載の組成物を用いて作製された絶縁基体を備える半導体装置。

## 【請求項 6】

請求項 1 ～ 4 いずれか記載の組成物を用いて作製された被覆材を備える半導体装置。

## 【請求項 7】

少なくとも  $0.8 \text{ nm}$  の平均細孔径を有し、 $2.0 \text{ nm}$  より大きい  $d$  値に相当する回折角度に 1 本以上のピークを有する X 線回折パターンを示し、 $50 \text{ nm} \sim 50 \mu\text{m}$  の平均粒子径を有し、 $0.1 \sim 3.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$  の細孔容積を有し、 $600 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比表面積を有する多孔質シリカの半導体装置への使用方法。

## 【請求項 8】

多孔質シリカがヘキサゴナル型の X 線回折パターンを示し、 $2.0 \text{ nm}$  より大きい  $d$  値に相当する回折角度に 1 本以上のピークを有し、該ピークの中で最強のピークの  $50\%$  より大きい相対強度で  $1.0 \text{ nm}$  より小さい  $d$  値に相当する回折角度にピークが存在しない X 線回折パターンを有している、請求項 7 記載の使用方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】絶縁基体用または被覆材用の組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、コンピュータなどの情報処理装置に掲載される半導体装置に使用される絶縁基体用又は被覆材用の組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、コンピュータなどの情報処理装置に掲載されるプリモールドタイプ、或いはモールドタイプの半導体装置は、例えばプリモールドタイプの場合、エポキシ樹脂から成り、上面に半導体素子を収容するための凹部を有する絶縁基体と、絶縁基体の凹部側から外側にかけて導出する複数個の外部リード端子と、絶縁基体の上面に封止材を介して取着され、絶縁基体の凹部を塞ぐ蓋体とから構成される半導体素子収納用パッケージを準備し、次に絶縁基体の凹部底面に半導体素子を樹脂製接着材を介し取着するとともに半導体素子の各電極を外部リード端子の一端にボンディングワイヤを介して電氣的に接続し、しかる後、絶縁基体の上面に蓋体を樹脂製封止材を介して接合させ、半導体素子を絶縁基体と蓋体とから成る容器内部に気密に収容することによって製作され、また、モールドタイプの場合には、半導体素子と、Fe-Ni-Co合金やFe-Ni合金などの金属材料から成る基体及び複数個の外部リード端子と、エポキシ樹脂などから成る被覆材とから構成されており、基体上に半導体素子を金-シリコン非晶合金などのロウ材を介して固定するとともに半導体素子の各電極を外部リード端子にボンディングワイヤを介して電氣的に接続し、しかる後、半導体素子、基体及び外部リード端子の一部を被覆材で被覆することによって製作されている。

【0003】

しかしながら、この従来の半導体装置においては、プリモールドタイプの場合は絶縁基体が、また、モールドタイプな場合は被覆材がそれぞれ、エポキシ樹脂などから成り、エポキシ樹脂などの樹脂材は耐湿性に劣り、水分を吸収し易いために、大気中に含まれる水分が絶縁基体もしくは被覆材を通して内部に容易に侵入し、その結果、半導体素子の電極やボンディングワイヤなどにこの水分に起因する酸化腐食が発生するとともに半導体素子の電極やボンディングワイヤに断線を招来して半導体装置としての機能を喪失するという欠点を有していた。

【0004】

上記欠点を解消するために、絶縁基体や被覆材に水分の浸入を防止するためシリカやアルミナなどの粒子からなるフィラーを埋入させておくことが考えられる。

【0005】

しかしながら、絶縁基体もしくは被覆材にシリカやアルミナなどの粒子から成るフィラーを埋入させた場合、絶縁基体もしくは被覆材の成型性を考慮するとその埋入量は最大で97重量%であり、3重量%程度は依然としてエポキシ樹脂などの樹脂材が存在するために、絶縁基体や被覆材における水分の浸入は完全には遮断されず、その結果、半導体素子の電極などに依然として酸化腐食が発生するという問題点を有していた。

【0006】

このような問題点を解消するために、半導体素子収納用パッケージを形成する樹脂中に、特定の粒子径・比表面積・平衡水分吸湿量(RH50%)及び嵩密度を有する非晶質シリカ系定型粒子を埋入し、半導体素子収納用パッケージの吸湿性を改善することが提案されている(例えば、特許文献1参照)。

【特許文献1】特開平9-208809号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記の非晶質シリカ系定型粒子を埋入した樹脂を用いて形成された半導

体装置において、吸湿性は改善されるものの、非晶質シリカ系定型粒子と樹脂の密着性が悪く、例えば、プリモールドタイプの半導体装置の場合には、樹脂製絶縁基体に半導体素子を実装する際に樹脂製絶縁基体が撓んで半導体素子の位置ずれが生じ、その結果、ボンディングマシンでワイヤボンディング時にボンディングワイヤの接続不良が発生してしまうという問題点を有していた。また、モールドタイプの半導体装置においては、半導体が撓むことにより、被覆材で固定されたボンディングワイヤが断線してしまい、接続不良を発生させてしまうという問題点を有していた。

#### 【0008】

従って、本発明の目的は、耐湿性に優れ、かつ撓みの少ない絶縁基体又は被覆材を提供することのできる組成物（以下、単に組成物という場合がある）、ならびに水分及び撓みによる半導体素子の電極及びボンディングワイヤの断線が少なく、半導体素子を長期間にわたり、正常、且つ安定に作動させることができる半導体装置を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

すなわち本発明の要旨は、

〔1〕少なくとも  $0.8\text{ nm}$  の平均細孔径を有し、 $2.0\text{ nm}$  より大きい  $d$  値に相当する回折角度に1本以上のピークを有するX線回折パターンを示し、 $50\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$  の平均粒子径を有し、 $0.1 \sim 3.0\text{ cm}^3/\text{g}$  の細孔容積を有し、 $600 \sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積を有する多孔質シリカを含有する絶縁基体用又は被覆材用の組成物、

〔2〕多孔質シリカがヘキサゴナル型のX線回折パターンを示し、 $2.0\text{ nm}$  より大きい  $d$  値に相当する回折角度に1本以上のピークを有し、該ピークの中で最強のピークの50%より大きい相対強度で $1.0\text{ nm}$  より小さい  $d$  値に相当する回折角度にピークが存在しないX線回折パターンを有している、前記〔1〕記載の組成物、

〔3〕平均重合度が3以上であるポリグリセリンと脂肪酸とのエステル化により得られるポリグリセリン脂肪酸エステルをさらに含有する前記〔1〕または〔2〕記載の組成物、

〔4〕平均重合度が3以上であるポリグリセリンと脂肪酸とのエステル化により得られるポリグリセリン脂肪酸エステル及びレシチンをさらに含有する前記〔1〕または〔2〕記載の組成物、

〔5〕前記〔1〕～〔4〕いずれか記載の組成物を用いて作製された絶縁基体を備える半導体装置、

〔6〕前記〔1〕～〔4〕いずれか記載の組成物を用いて作製された被覆材を備える半導体装置、

〔7〕少なくとも  $0.8\text{ nm}$  の平均細孔径を有し、 $2.0\text{ nm}$  より大きい  $d$  値に相当する回折角度に1本以上のピークを有するX線回折パターンを示し、 $50\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$  の平均粒子径を有し、 $0.1 \sim 3.0\text{ cm}^3/\text{g}$  の細孔容積を有し、 $600 \sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積を有する多孔質シリカの半導体装置への使用方法、ならびに

〔8〕多孔質シリカがヘキサゴナル型のX線回折パターンを示し、 $2.0\text{ nm}$  より大きい  $d$  値に相当する回折角度に1本以上のピークを有し、該ピークの中で最強のピークの50%より大きい相対強度で $1.0\text{ nm}$  より小さい  $d$  値に相当する回折角度にピークが存在しないX線回折パターンを有している、前記〔7〕記載の使用方法に関する。

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

本発明により、耐湿性に優れ、かつ撓みの少ない絶縁基体又は被覆材を提供することのできる組成物が提供でき、水分及び撓みによる半導体素子の電極やボンディングワイヤの断線が少なく、半導体素子が長期間にわたり正常、安定に作動する半導体装置を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0011】

本発明の組成物は、特定の平均細孔径、特定のX線回折パターンを示し、特定の細孔容

積、特定の平均粒子径及び比表面積を有する多孔質シリカを含有することによって一つの大きな特徴を有する。

【0012】

本発明における絶縁基体とは、プリモールドタイプの半導体装置において、半導体素子を収容するための凹部を有する部分をいい、被覆材とは、モールドタイプの半導体装置において、半導体素子、基体及び外部リード端子を被覆する部分をいう。

【0013】

本発明に使用される多孔質シリカとは、多孔質構造を持つケイ素酸化物を主成分とする物質をいう。

【0014】

多孔質シリカにおける細孔の平均細孔径は、少なくとも  $0.8\text{ nm}$  であり、水の吸着量及び吸着持続性の観点から、好ましくは  $0.8\sim 20\text{ nm}$ 、より好ましくは少なくとも  $0.8\sim 10\text{ nm}$  である。

【0015】

多孔質シリカの細孔は、六方構造を形成していることが好ましい。すなわち、多孔質シリカの X 線回折パターンがヘキサゴナル型であることが好ましい。なお、X 線回折パターンは、例えば、全自動 X 線回折装置 (RINT ULTIMA II 理学電機株式会社製) により測定することができ、六方構造は透過型電子顕微鏡などで観察することができる。

【0016】

本発明に使用される多孔質シリカは、 $2.0\text{ nm}$  より大きい  $d$  値に相当する回折角度に 1 本以上のピークを有する X 線回折パターンを示し、水の吸着量及び吸着持続性の観点から、好ましくは  $2.0\sim 5.0\text{ nm}$  の  $d$  値、より好ましくは  $3.0\sim 5.0\text{ nm}$  の  $d$  値に相当する回折角度に 1 本以上のピークを有する X 線回折パターンを示す。さらに本発明に使用される多孔質シリカは、水の吸着量及び吸着持続性の観点から、 $2.0\text{ nm}$  より大きい  $d$  値に相当する回折角度に 1 本以上のピークを有し、該ピークの中で最強のピークの  $50\%$ 、好ましくは  $30\%$ 、さらに好ましくは  $10\%$  より大きい相対強度で  $1.0\text{ nm}$  より小さい  $d$  値に相当する回折角度にピークが存在しない X 線回折パターンを有していることが望ましい。なお、X 線回折パターンおよび  $d$  値は全自動 X 線回折装置 (RINT ULTIMA II 理学電機株式会社製) により測定することができる。

【0017】

多孔質シリカの細孔容積は、 $0.1\sim 3.0\text{ cm}^3/\text{g}$  であり、多孔質シリカへの水の吸着量の観点から、 $0.2\sim 2.0\text{ cm}^3/\text{g}$  が好ましく、 $0.3\sim 1.5\text{ cm}^3/\text{g}$  がより好ましい。

【0018】

多孔質シリカの比表面積は、 $600\sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$  であり、水の吸着量の観点から、 $800\sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$  が好ましく、 $900\sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$  がより好ましい。

【0019】

本発明における多孔質シリカの平均細孔径、細孔容積及び比表面積は公知の BET 法による窒素吸着等温線から算出することができる。

【0020】

本発明の多孔質シリカの平均粒子径は、 $50\text{ nm}\sim 50\text{ }\mu\text{m}$  であり、好ましくは  $300\text{ nm}\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは  $500\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$  である。なお、平均粒子径はレーザー法又は動的光散乱法により測定することができる。

【0021】

本発明における多孔質シリカの製造方法は、特に限定されないが、例えば、無機原料を有機原料と混合し、反応させることにより、有機物を鋳型としてそのまわりに無機物の骨格が形成された有機物と無機物の複合体を形成させた後、得られた複合体から、有機物を除去する方法が挙げられる。

【0022】

無機原料は、珪素を含有する物質であれば特に限定されない。珪素を含有する物質としては、例えば、層状珪酸塩、非層状珪酸塩などの珪酸塩を含む物質及び珪酸塩以外の珪素を含有する物質が挙げられる。層状珪酸塩としては、カネマイト ( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、ジ珪酸ナトリウム結晶 ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )、マカタイト ( $\text{NaHSi}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、アイラアイト ( $\text{NaHSi}_8\text{O}_{17} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ )、マガディアイト ( $\text{Na}_2\text{HSi}_{14}\text{O}_{29} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ )、ケニヤアイト ( $\text{Na}_2\text{HSi}_{20}\text{O}_{41} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ) などが挙げられ、非層状珪酸塩としては、水ガラス (珪酸ソーダ)、ガラス、無定形珪酸ナトリウム、テトラエトキシシラン (TEOS)、テトラメチルアンモニウム (TMA) シリケート、テトラエチルオルトシリケートなどのシリコンアルコキシドなどが挙げられる。また、珪酸塩以外の珪素を含有する物質としては、シリカ、シリカ酸化物、シリカー金属複合酸化物などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0023】

有機原料としては、陽イオン性、陰イオン性、両性、非イオン性の界面活性剤などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0024】

陽イオン性界面活性剤としては、第1級アミン塩、第2級アミン塩、第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩などが挙げられ、これらの中では第4級アンモニウム塩が好ましい。アミン塩は、アルカリ性域では分散性が不良のため、合成条件が酸性域でのみ使用されるが、第4級アンモニウム塩は、合成条件が酸性、アルカリ性のいずれの場合にも使用することができる。

#### 【0025】

第4級アンモニウム塩としては、オクチルトリメチルアンモニウムクロリド、オクチルトリメチルアンモニウムブロミド、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、デシルトリメチルアンモニウムクロリド、デシルトリメチルアンモニウムブロミド、デシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、ベヘニルトリメチルアンモニウムブロミド、ベヘニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラデシルトリメチルアンモニウムブロミド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルキル (炭素数8~22) トリメチルアンモニウム塩などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0026】

陰イオン性界面活性剤としては、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩などが挙げられ、なかでも、セッケン、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化オレフィン、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩及び高級アルコールリン酸エステル塩などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0027】

両性界面活性剤としては、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタインなどが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0028】

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチ



レン 2 級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン酸誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどのエーテル型のものや、ポリオキシエチレンアルキルアミンなどの含窒素型のものなどが挙げられる。これらは、単独で又は 2 種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0029】

無機原料として、層状珪酸塩以外の珪素を含有する物質、例えばシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) などの酸化珪素を使用する場合は、カネマイトなどの層状シリケートをまず形成し、この層間に有機物による鑄型を挿入し、鑄型が存在しない層間をシリケート分子で繋ぎ、その後有機物による鑄型を除去して細孔を形成することができる。また、水ガラスなどの非層状珪酸塩を使用する場合は、鑄型の周囲にシリケートモノマーを集合させ、重合してシリカを形成し、次に鑄型を取り除いて細孔を形成することができる。

#### 【0030】

一方、有機材料として界面活性剤を使用し、界面活性剤を鑄型として細孔を形成する場合は、鑄型としてミセルを利用することができる。また、界面活性剤のアルキル鎖長をコントロールすることにより、鑄型の径を変化させ、形成する細孔の径を制御することができる。さらに、界面活性剤と共にトリメチルベンゼン、トリプロピルベンゼンなどの比較的疎水性の分子を添加することにより、ミセルが膨張し、更に大きな細孔の形成が可能となる。これらの方法を利用することにより、最適な大きさの細孔が形成できる。

#### 【0031】

無機原料と有機原料を混合する場合、適当な溶媒を用いても良い。溶媒としては、特に限定されないが、水、アルコールなどが挙げられる。

#### 【0032】

無機原料と有機原料との混合方法は、特に限定されないが、無機原料に重量比で 2 倍以上のイオン交換水を添加後、40～80℃で 1 時間以上攪拌した後に、有機原料を添加して混合する方法が好ましい。

#### 【0033】

無機原料と有機原料との混合比は、特に限定されないが、無機原料：有機原料の比は好ましくは重量比で 0.1：1～5：1、更に好ましくは 0.1：1～3：1 である。

#### 【0034】

無機原料と有機原料との反応は、特に限定されるものではないが、好ましくは pH 11 以上で 1 時間以上攪拌し、pH を 8.0～9.0 とした後、1 時間以上反応させることが好ましい。

#### 【0035】

有機物と無機物の複合体から有機物を除去する方法としては、複合体を濾取し、水などにより洗浄、乾燥した後、400～600℃で焼成する方法、有機溶媒などにより抽出する方法が挙げられる。

#### 【0036】

多孔質シリカは、加工安定性の観点から、さらに金属架橋されていることが好ましい。架橋させる金属としては、特に限定するものではないが、例えば、Mn、Co、Ni、Fe、Mg、Al、Cr、Ga、Ge、Ti などが挙げられ、加工安定性の観点から、Al が好ましい。

#### 【0037】

金属架橋は、例えば、金属塩を水などに溶解させた後、多孔質シリカと混合して架橋し、更に必要に応じて乾燥することにより行うことができる。

#### 【0038】

以上のようにして得られた多孔質シリカは、例えば、一般式 (1)：

$$\text{M}_x \text{Al}_y \text{Si}_z \text{O}_2 \quad (1)$$

(式中、M は Al 以外の金属元素であり、x は 0 以上 1 以下であり、y は 0 以上 1 以下であり、z は 0 より大きく 1 以下である)

で表される。Mは、Al以外の金属架橋に用いられた1種以上の金属元素であり、例えば、Mn、Co、Ni、Fe、Mg、Al、Cr、Ga、Ge、Tiなどが挙げられる。Mが2種以上のカチオンである場合、その2種以上の金属元素を合計したものがxであればよい。

#### 【0039】

本発明の組成物における多孔質シリカの含有量は、絶縁基体または被覆材の耐湿性および曲げ強度を向上させる観点から、好ましくは5～80重量%、より好ましくは10～70重量%である。

#### 【0040】

本発明の組成物は、前記多孔質シリカのほか、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの樹脂、種々の添加剤などを含有する。

#### 【0041】

添加剤としては、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール、カルナウバロウ、シランカップリング剤、三酸化アンチモンなどが挙げられる。

#### 【0042】

さらに本発明の組成物は、絶縁基体又は被覆材の曲げ強度を向上させる観点から、平均重合度が3以上であるポリグリセリンと脂肪酸とのエステル化により得られるポリグリセリン脂肪酸エステル含有することが好ましく、該ポリグリセリン脂肪酸エステル及びレシチン含有することがさらに好ましい。なお、該ポリグリセリン脂肪酸エステルのポリグリセリンの平均重合度は、水酸基価を測定することにより求めることができる。

#### 【0043】

前記ポリグリセリン脂肪酸エステルとしては、例えば、太陽化学社製のサンソフトA-141E、サンファットPS-66、サンファットPS-68、サンソフトQ-185S、サンソフトQ-1810S、サンソフトQ-175S、サンソフトQ-1710S、サンソフトA-173E、サンソフトA-183E、サンソフトA-186E、サンソフトNo. 818DG、サンソフトNo. 818H、サンソフトNo. 818SK、サンソフトNo. 818TYなどを利用することができる。

#### 【0044】

前記レシチンとは商品の一般名称であり、リン脂質の総称である。また、レシチンを酵素分解した酵素分解レシチンが好ましい。本明細書における酵素分解レシチンは、植物レシチン又は卵黄レシチンをホスホリパーゼAによって脂肪酸エステル部分を限定的に加水分解することで得られるリゾホスファチジルコリン、リゾホスファチジルエタノールアミン、リゾホスファチジルイノシトール及びリゾホスファチジルセリンを中心とするモノアシलगリセロリン脂質、並びにホスホリパーゼDを用いて生成されるホスファチジン酸、リゾホスファチジン酸、ホスファチジルグリセロール及びリゾホスファチジルグリセロールからなる群より選ばれる1種又は2種以上である。好ましくは、リゾホスファチジルコリン、リゾホスファチジルエタノールアミン、リゾホスファチジルセリンであり、より好ましくはリゾホスファチジルコリンである。酵素分解に用いるホスホリパーゼは、豚膵臓などの動物起源、キャベツなどの植物起源、又はカビ類などの微生物起源などの由来を問わず、ホスホリパーゼA及び/又はD活性を有したものであれば良い。

#### 【0045】

前記レシチンとしては、例えば、太陽化学社製のサンレシチンA、サンレシチンW-1、サンレシチンL-6、サンレシチンL-8、サンレシチンA-1、サンレシチンA-2、サンレシチンL-3C、サンレシチンL-61、サンレシチンL-3Eなどを利用することができる。

#### 【0046】

本発明の組成物における前記ポリグリセリン脂肪酸エステルの含有量は、単独で 사용되는場合は、好ましくは0.01～50重量%、より好ましくは0.1～30重量%であり、レシチンと併用される場合では、好ましくは合計で0.01～50重量%、より好ましくは合計で0.01～30重量%であり、ポリグリセリン脂肪酸エステルとレシチンと

の比（ポリグリセリン脂肪酸エステル：レシチン）は、好ましくは1：0.1～1：1、より好ましくは1：0.5～1：1である。

【0047】

本発明の組成物は、例えば、上記成分を混合して調製することができる。

【0048】

本発明における絶縁基体は、例えば、前記組成物を所定型内に注入した後、150～200℃で熱硬化させることにより作製される。

【0049】

本発明における被覆材は、例えば、前記組成物を半導体素子、基体、外部リード端子などが設置された治具内に注入した後、180℃程度の温度、100kgf/mm<sup>2</sup>程度の圧力を加えて熱硬化させることにより作製される。

【0050】

以上のようにして作製された絶縁基体及び被覆材は、それぞれプリモールドタイプの半導体装置及びモールドタイプの半導体装置に使用することができる。

【実施例】

【0051】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

【0052】

細孔の形状は全自動X線回折装置（RINT ULTIMA II 理学電機株式会社製）により測定した。平均細孔径、細孔容積及び比表面積は公知のBET法による窒素吸着等温線により求めた。平均粒子径はレーザー回折式粒子径分布測定装置（HELOS & RODOS SYMPATEC社製）により測定した。d値は、全自動X線回折装置（RINT ULTIMA II 理学電機株式会社製）により測定した。

【0053】

多孔質シリカの製造例1

日本化学工業社製の粉末珪酸ソーダ（SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=2.00）50gを界面活性剤であるオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド〔C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl〕の0.1M水溶液1000mlに分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後、70℃で加熱・攪拌しながら、2Nの塩酸を添加して、分散液のpHを8.5に下げ、さらに70℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mlに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカAを得た。

【0054】

得られた多孔質シリカAには、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカAの平均細孔径は2.7nm、細孔容積は1.05cm<sup>3</sup>/g、平均粒子径は380nm、比表面積は941m<sup>2</sup>/gであった。また、X線回折によりd値3.7nmに相当する回折角度に強いピークが1本確認され、このピークの50%より大きい相対強度で1.0nmより小さいd値に相当する回折角度にピークは観察されなかった。

【0055】

多孔質シリカの製造例2

日本化学工業社製の粉末珪酸ソーダ（SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=2.00）を700℃で6時間、空气中で焼成し、δ-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の結晶を得た。得られた結晶50gをイオン交換水500mlに分散させ、25℃において3時間攪拌した後、濾過により固形分を回収して層状シリケートである湿潤カネマイト50g（乾燥物換算）を得た。このカネマイトを乾燥することなく、界面活性剤であるオレイル硫酸エステルナトリウムの0.1M水溶液1000mlに分散させ、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後、70℃で加熱・攪拌しながら、2Nの塩酸を添加して、分散液のpHを8.5に下げ、更に70

℃で3時間加熱・攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mlに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカBを得た。

#### 【0056】

得られた多孔質シリカBは、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、平均細孔径は2.9nm、細孔容積は1.07cm<sup>3</sup>/g、平均粒子径は350nm、比表面積は932m<sup>2</sup>/gであった。また、X線回折によりd値3.8nmに相当する回折角度に強いピーク1本確認され、このピークの50%より大きい相対強度で1.0nmより小さいd値に相当する回折角度にピークは観察されなかった。

#### 【0057】

##### 多孔質シリカの製造例3

ポリエチレングリコール2g、イオン交換水15g及び2N塩酸60mlを80℃で攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン(TEOS)4.25gを添加し、80℃で12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mlに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカCを得た。

#### 【0058】

得られた多孔質シリカCには、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカCについて、平均細孔径は2.8nm、細孔容積は1.03cm<sup>3</sup>/g、平均粒子径は300nm、比表面積は928m<sup>2</sup>/gであった。また、X線回折によりd値3.6nmに相当する回折角度に強いピークが1本確認され、このピークの50%より大きい相対強度で1.0nmより小さいd値に相当する回折角度にピークは観察されなかった。

#### 【0059】

##### 多孔質シリカの製造例4

N, N, N-トリメチルー1-ヘキサデシルアンモニウムクロリド29重量%溶液を水酸化物-ハロゲン化物交換樹脂に接触させて調製した水酸化セチルトリメチル(CTMA)溶液100gを、テトラメチルアンモニウム(TMA)シリケート(シリカ10%)水溶液100gに攪拌しながら混合した。遊離水約6重量%と水和結合水約4.5重量%を含み、極限粒子径が約0.02μmの沈降性水和シリカであるハイシル(HiSil)25gを添加した。得られた混合物を90℃で1日間反応させた。得られた固体生成物を濾過して回収し、40℃で乾燥させた。次に生成物を540℃の窒素中で1時間、続いて空气中で6時間焼成することにより多孔質シリカDを得た。

#### 【0060】

得られた多孔質シリカDには、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、平均細孔径は3.9nm、細孔容積は1.05cm<sup>3</sup>/g、平均粒子径は1.1μm、比表面積は945m<sup>2</sup>/gであった。また、X線回折によりd値4.9nmに相当する回折角度に強いピークが1本確認され、このピークの50%より大きい相対強度で1.0nmより小さいd値に相当する回折角度にピークは観察されなかった。

#### 【0061】

##### 多孔質シリカの製造例5

ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム2g、イオン交換水15g、2N塩酸60mlを80℃で攪拌し分散させた後、テトラエトキシシラン(TEOS)4.25gを添加し、80℃で12時間攪拌した。固形生成物を一旦濾過し、再度イオン交換水1000mlに分散させ攪拌した。この濾過・分散攪拌を5回繰り返した後40℃で24時間乾燥させた。乾燥させた固形生成物を、窒素ガス中450℃で3時間加熱した後、空气中550℃で6時間焼成することにより多孔質シリカEを得た。

#### 【0062】

得られた多孔質シリカ E は、X線回折により六方構造の細孔が形成されていることが確認された。また、多孔質シリカ E について、平均細孔径は  $3.9 \text{ nm}$ 、細孔容積は  $1.07 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均粒子径は  $5.1 \mu\text{m}$ 、比表面積は  $945 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。また、X線回折により  $d$  値  $5.0 \text{ nm}$  に相当する回折角度に強いピークが 1 本確認され、このピークの 50% より大きい相対強度で  $1.0 \text{ nm}$  より小さい  $d$  値に相当する回折角度にピークは観察されなかった。

#### 【0063】

実施例 1～3 及び比較例 1～3

エポキシ樹脂としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（東都化成社製、YDCN-702S）、フェノール樹脂としてフェノールノボラック樹脂（明和化成社製、H-1）、2-エチル-4-メチルイミダゾール、カルナウバワックス（セラリカ野田社製、精製カルナウバワックス No. 1）、シランカップリング剤として  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学社製、KBM403）、三酸化アンチモン、製造例 1 で調製した多孔質シリカ A 又は溶融シリカ（龍森社製、3K）、平均重合度が 3 以上であるポリグリセリンと脂肪酸とのエステル化により得られるポリグリセリン脂肪酸エステルとしてサンソフト No. 818H（太陽化学社製）、及びレシチンとしてサンレシチン A（太陽化学社製）を表 1 に示されるような組成で混合して、絶縁基体用又は被覆材用の組成物を調製した。なお、表 1 における「%」は全て「重量%」を意味する。

#### 【0064】

得られた組成物を JIS K-6911 に準じる方法で曲げ強度測定を行ない曲げ弾性率を評価した。

#### 【0065】

【表 1】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
エポキシ樹脂	12	12	12	12	12	12
フェノール樹脂	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
カルナウバワックス	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
シランカップリング剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
三酸化アンチモン	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
多孔質シリカ	80	70	70	—	—	—
溶融シリカ	—	—	—	80	70	70
ポリグリセリン脂肪酸エステル	—	10	5	—	10	5
レシチン	—	—	5	—	—	5
曲げ弾性率 (GPa)	20	21	22	14	13	10

#### 【0066】

実施例 4～9 及び比較例 4～9

まず、プリモールドタイプの半導体装置を以下のように作製（実施例 4～6 及び比較例 4～6）し、後述の項目について評価を行った。外部リードをセットした所定型内に実施例 1～3 又は比較例 1～3 で調製した組成物を注入し、 $150 \sim 200^\circ\text{C}$  の温度で熱硬化させることによって半導体収納用パッケージを作製した。次に、ボンディングマシーンをを用いて半導体素子を半導体収納用パッケージに搭載しワイヤーホルダーにより半導体素子と外部リード端子とを電氣的に接続した後、ビスフェノール A 型エポキシ封止材によりガラス製の蓋体を半導体収納用パッケージに接着した。なお、各実施例及び比較例に使用した組成物を表 2 に示す。

#### 【0067】

次に、モールドタイプの半導体装置を以下のように作製（実施例 7～9 及び比較例 7～9）し、後述の項目について評価を行った。基体上に半導体素子を搭載固定し、半導体素子をボンディングワイヤにより外部リード端子と電気的に接続した後、治具に設置し、治具に実施例 1～3 又は比較例 1～3 で調製した組成物を注入し、180℃で、100 kgf/mm<sup>2</sup> の圧力を加えて熱硬化させることによりモールドタイプの半導体装置を作製した。なお、各実施例及び比較例に使用した組成物を表 2 に示す。

【0068】

【表 2】

	半導体装置のタイプ	使用した組成物
実施例 4	プリモールド	実施例 1
実施例 5		実施例 2
実施例 6		実施例 3
実施例 7	モールド	実施例 1
実施例 8		実施例 2
実施例 9		実施例 3
比較例 4	プリモールド	比較例 1
比較例 5		比較例 2
比較例 6		比較例 3
比較例 7	モールド	比較例 1
比較例 8		比較例 2
比較例 9		比較例 3

【0069】

〈撓み量〉

上記で作製した半導体装置の裏面中央部に、4 mm φ の剛球で 58.8 N の点荷重を負荷したときの荷重点変位により撓み量の測定を行った。

【0070】

〈接続信頼性〉

上記で作製した半導体装置 10 個を、85℃、85% 相対湿度の環境下で 1000 時間放置し、その後、各半導体装置について、リード間の導通抵抗値をデジタルマルチメーター（アドバンテスト社製、TR6847）で測定することにより抵抗値の表示の有無を測定し、抵抗値の表示されないものを接続不良としてカウントして評価を行った。

【0071】

〈耐湿性〉

得られた半導体装置を 121℃、 $2.1 \times 10^5$  Pa の飽和蒸気中でプレッシャー・クッカー・テスト（PCT）を行ない、プリモールドタイプの半導体装置については、蓋体内面に結露が発生するまでの時間、モールドタイプの半導体装置については、PCT を行なった後、260℃の半田層に 5 秒間浸漬した時に耐湿性不良が発生するまでの PCT 投入時間で評価した。

【0072】

【表 3】

		撓み量 ( $\mu\text{m}$ )	接続信頼性	耐湿性 (hr)
実施例	4	42	0/10	54
	5	40	0/10	55
	6	38	0/10	55
	7	37	0/10	57
	8	36	0/10	57
	9	34	0/10	58
比較例	4	>50	7/10	25
	5	>50	8/10	23
	6	>50	8/10	22
	7	>50	4/10	26
	8	>50	5/10	24
	9	>50	5/10	23

## 【0073】

表1及び表3からわかるように、比較例4及び7では、組成物の硬化体の曲げ弾性率が15GPa以下と低いために、撓み量が50 $\mu\text{m}$ と大きく、接続信頼性においても40%以上の不良が生じた。ポリグリセリン脂肪酸エステルを含有する組成物（比較例5及び8）、又はポリグリセリン脂肪酸エステル及びレシチンを含有する組成物を用いた半導体装置（比較例6及び9）においても、組成物の硬化体の曲げ弾性率が15GPa以下と低いために、撓み量が50 $\mu\text{m}$ と大きかった。

## 【0074】

それに対して実施例4及び7の場合、組成物の硬化体の曲げ弾性率が20GPaと高いために、撓み量が37～42 $\mu\text{m}$ と小さく、接続信頼性においても不良が生じなかった。さらにポリグリセリン脂肪酸エステルを含有する組成物を用いた半導体装置（実施例5及び8）では、組成物の硬化体の曲げ弾性率が21GPaとより高くなるので、撓み量も36～40 $\mu\text{m}$ と小さくなり、また、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びレシチンを含有する組成物を用いた半導体装置（実施例6及び9）では、組成物の硬化体の曲げ弾性率が22GPaとさらに高くなるので、撓み量も34～38 $\mu\text{m}$ と小さくなった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0075】

本発明の絶縁基体用又は被覆材用の組成物は、コンピュータなどの情報処理装置に搭載される半導体装置に利用される。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】耐湿性に優れ、かつ撓みの少ない絶縁基体又は被覆材を提供することのできる組成物（以下、単に組成物という場合がある）、ならびに水分及び撓みによる半導体素子の電極及びボンディングワイヤの断線が少なく、半導体素子を長期間にわたり、正常、且つ安定に作動させることができる半導体装置を提供すること。

【解決手段】少なくとも 0.8 nm の平均細孔径を有し、2.0 nm より大きい  $d$  値に相当する回折角度に 1 本以上のピークを有する X 線回折パターンを示し、50 nm ～ 50  $\mu$  m の平均粒子径を有し、0.1 ～ 3.0  $\text{cm}^3 / \text{g}$  の細孔容積を有し、600 ～ 2000  $\text{m}^2 / \text{g}$  の比表面積を有する多孔質シリカを含有する絶縁基体用又は被覆材用の組成物、ならびに該組成物を用いて作製された絶縁基体または被覆材を備える半導体装置。

【選択図】なし



特願 2 0 0 4 - 2 2 0 9 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 0 4 1 8 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

三重県四日市市赤堀新町 9 番 5 号

氏 名

太陽化学株式会社